

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-127305

(43)Date of publication of application : 25.05.1993

(51)Int.Cl. G03C 1/74
B05D 3/00
C08J 7/04

(21)Application number : 03-296681 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 17.10.1991 (72)Inventor : OGAWA KENJI

(54) METHOD OF APPLICATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To apply without causing unevenness even if at least one layer of coating liquid is applied with the most outside layer being low b.p. solvent containing coating liquid at a high speed using a multilayer simultaneous application method.

CONSTITUTION: In a multilayer simultaneous application method of a photographic sensitive material consisting of at least two layers, let low b.p. solvent concentration of coating liquid in the most outside Layer C (wt.%) and let the wet coated quantity per unit area of web as the thickness of a halogenated silver containing layer inside the former from the interface on the most outside layer side to the liquid surface of the most outside layer be L (cc/m²), the relationship, C < 0.2L, is established. Low b.p. solvent concentration of the layer just inside the most outside layer is between 0.5 wt.% and 7wt.%. Further the kind and added quantity of a surfactant are used so that the difference in surface tension may be ≤5dyne/cm between at the point of 0cm film height and at tie point of 6cm film height when measured by a film destruction method with time on surface as surfactant in the most outside layer.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-127305

(43)公開日 平成5年(1993)5月25日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 C 1/74

B 0 5 D 3/00

C 0 8 J 7/04

F 8616-4D

G 7258-4F

審査請求 未請求 請求項の数3(全10頁)

(21)出願番号

特願平3-296681

(22)出願日

平成3年(1991)10月17日

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 小川 賢二

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 塗布方法

(57)【要約】

【目的】 低沸点溶剤を含む塗布液を最外層とする少くとも一層以上の塗布液を多層同時塗布方法を用いて高速において塗布しても、塗布ムラを発生させず塗布する塗布方法を提供する。

【構成】 2層以上の多層から成る写真感光材料の多層同時塗布方法において、最外層塗布液中の低沸点溶剤濃度をC(重量%)、それより内側のハロゲン化銀含有層の最外層側界面から最外層液表面までの厚みとして、ウエブ単位面積当たりのウェットの塗布量をL(cc/m²)で表した場合、C≤0.2Lの関係が成り立つ。C, Lを有することを特徴とする塗布方法及び上記塗布方法において、最外層のすぐ内側の層の低沸点溶剤濃度が0.5重量%以上7重量%以下にし、更に最外層中の界面活性剤としての表面経時での膜破壊法で測定した場合の、膜高さ0の点、及び6cmの点での表面張力の差が5dyn/cm以下になるように界面活性剤の種類と添加量を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2層以上の多層から成る写真感光材料の多層同時塗布方法において、最外層塗布液中の低沸点溶剤濃度をC(重量%)、それより内側のハロゲン化銀含有層の最外層側界面から最外層液表面までの厚みとして、ウエブ単位面積当たりのウエットの塗布量をL(cc/m^2)で表した場合

$$C \leq 0.2 L$$

の関係が成り立つC、Lを有することを特徴とする塗布方式。

【請求項2】 最外層のすぐ内側の層の低沸点溶剤濃度が0.5重量%以上、7重量%以下であることを特徴とする請求項1記載の塗布方式。

【請求項3】 前記最外層中の界面活性剤として表面経時での膜破壊法で測定した場合の膜高さ0の点、及び6cmの点での表面張力の差が5dyne/cm以下になる界面活性剤の種類と添加量を用いることを特徴とする請求項1又は2記載の塗布方式。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は写真感光材料用フィルム、写真印画紙等の製造において用いられる連続走行している帶状支持体に液状組成物を塗布する方法に関する。特に多層同時塗布方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に写真感光材料の製造においては、水中油滴型の乳化物が用いられているが、該乳化物の製造に際し、補助溶媒として酢酸エチル、ブタノール等の低沸点溶剤が用いられる場合がある。このような低沸点溶剤を含む塗布液を最外層として、多層同時塗布方法を用いて塗布を行う場合、安定かつ均一な塗布膜を得ることは難しい。なぜなら、最外層中にわずかでも低沸点溶剤が含まれれば、ごく弱い空気の流れが当たっただけでも液表面における溶剤の蒸発が引き起こされ、それに起因する塗布液自由表面での不均一な表面張力分布による液膜の乱れ、ひいては塗布ムラが発生するからである。

この塗布ムラの発生を防止する方法としては、

①塗布液中の有機溶剤含有量を5重量%以下にする方法(例えば特開平3-92846号公報参照)。

②最外層溶剤含有量を1重量%以下とする方法、または遮風装置により塗布部の風の流れを弱める装置を用いる方法(例えば特願平1-320640)。

等がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、最外層の低沸点溶剤含有量が1重量%以下でも最外層気液表面からハロゲン化銀含有層までの距離が短い場合や、最外層のすぐ内側の層に低沸点溶剤が多く含まれる場合は、上の安定化策だけでは不十分で、問題の塗布ムラが発生し、製品上問題となる。なぜなら、最外層気液表面から

ハロゲン化銀含有層までの距離が短い場合、問題となる塗布ムラは、低沸点溶剤の液表面での不均一な蒸発による表面張力分布起因の厚みムラである為、ハロゲン化銀含有層が液表面に近ければ、わずかな厚みムラが生じてもハロゲン化銀含有層の厚み分布が不均一となり、塗布ムラとして顕在化するからである。従って、液表面からハロゲン化銀含有層までの距離を遠ざければ、最外層の低沸点溶剤含有量が1重量%程度でも塗布ムラは生じない。又、最外層のすぐ内側の層に低沸点溶剤が多く含まれる場合、最外層の低沸点溶剤含有量がゼロであっても、液膜がウエブに塗布されてゲル化するまでに、すぐ内側の層中に含まれる低沸点溶剤が最外層液表面まで拡散して蒸発し、塗布ムラを発生させるからである。更に、この塗布ムラは最外層中の界面活性剤の種類と含有量条件を選ぶことによって改良することができる。と言うのは、この塗布ムラは液表面に生ずる表面張力分布によって発生し、その表面張力分布は特に液表面が拡張される場合に生じやすいため、液表面拡張時の表面張力を緩和し易い界面活性剤の種類と含有量の条件を選べば改良することが出来る。

【0004】本発明の目的は低沸点溶剤を含む塗布液を最外層とする少なくとも一層以上の塗布液を、多層同時塗布方法を用いて高速において塗布しても塗布ムラを発生させず塗布出来る塗布方法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明の上記目的は、

(1) 少なくとも2層以上の多層から成る写真感光材料の多層同時塗布方法において、最外層塗布液中の低沸点溶剤濃度をC(重量%)、それより内側のハロゲン化銀含有層の最外層側界面から最外層液表面までの厚みとして、ウエブ単位面積当たりのウエットの塗布量をL(cc/m^2)で表した場合

$$C \leq 0.2 L$$

の関係が成り立つC、Lを有することを特徴とする塗布方式。

(2) 最外層のすぐ内側の層の低沸点溶剤濃度が0.5重量%以上、7重量%以下であることを特徴とする請求項1記載の塗布方式。

(3) 前記最外層中の界面活性剤として表面経時での膜破壊法で測定した場合の膜高さ0の点、及び6cmの点での表面張力の差が5dyne/cm以下になる界面活性剤の種類と添加量を用いることを特徴とする請求項1又は2記載の塗布方式。

によって達成される。

【0006】本発明に使用される多層同時塗布方法としては既に公知のものを用いることが出来る。例えばスライドホッパー塗布方法としては特公昭33-8977号公報記載のもの等である。又カーテン塗布装置としても既に公知のものを用いることが出来る。例えば特公昭4

9-24133号公報記載のもの等である。本発明に使用されるウエブとしては、紙、プラスチックフィルム、レジンコーテッド紙、合成紙、などが含まれる。プラスチックフィルムの材質は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン等のビニル重合体、6, 6-ナイロン、6-ナイロン等のポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、6-ナフタレート等のポリエステル、ポリカーボネイト、セルローストリニアセテート、セルロースダイアセテート等のセルロースアセテート等が使用される。また、レジンコーテッド紙に用いられる樹脂としては、ポリエチレンをはじめとするポリオレフィンが代表的であるが、必ずしもこれに限定されるものではない。また紙としては、ポリオレフィンをラミネートされたものを含み、その表面は平坦であっても、エンボスが設けられていても良い。本発明における低沸点溶剤を含む塗布液としては、その用途に応じて種々の液組成物が含まれ、例えば、写真感光材料においては、ハロゲン化銀乳剤層、下塗り層、保護層、フィルター層、バック層等の水溶性バインダーを含有してなっている塗布液などである。本発明に用いられる低沸点溶剤とは、例えばメタノール、エタノール、n-ブロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類などである。本発明に用いられる界面活性剤としては、例えば、グリシドール誘導体、多価アルコールの脂肪酸エステル類、糖のアルキルエスキル類などの非イオン性界面活性剤、カルボキシル基、スルホ基、ホスホ基、硫酸エ斯特ル基などの塩酸基を含むアニオン性界面活性剤、含フッ素界面活性剤等があげられる。上記アニオン性界面活性剤としては、例えば特開昭53-21922号、特公昭56-1617号各公報に記載のもの及び高級アルコールの硫酸エステル塩、高級アルキルスルホン酸塩、ジアルキルスルホサクシネット、 α -スルホン酸塩などがある。含フッ素界面活性剤としては、例えば特公昭47-9303号、同52-2508号、特開昭60-109548号各公報に記載のものなどがある。

【0007】本発明において最外層低沸点溶剤濃度C(重量%)、ウエブ単位面積当たりのウエット塗布量L(cc/m^2)で表した場合、 $C \leq 0.2 L - 0.4$ の関係を有するC、Lの範囲が望ましい。また、 $C > 0.2 L$ の関係が成り立つC、Lでは強い塗布ムラが発生し実用上問題となる。本発明において、最外層のすぐ内側の層の低沸点溶剤濃度を7重量%以下とすることは、7重量%以上では塗布ムラが実用上問題となるが、それ以下では問題とならないということである。さらに好ましくは、3重量%以下が望ましい。

【0008】また、塗布液中の溶剤濃度を下げる手段としては、例えば塗布液が低沸点溶剤を補助溶媒として製造された水中油滴型乳化物を含む場合、乳化物の脱溶媒処理がある。乳化物の脱溶媒処理そのものは、乳化物の安定化、特に経時安定化の策として既に公知のものを用いることが出来る。例えば、特公昭61-56010号、特開昭53-112731号、特開昭53-74031号各公報に記載の方法等である。この場合、通常水中油滴型乳化物中の初期含有量の10%迄の脱溶媒であるが、本発明に用いられる乳化物もこの装置で作りうる。又、この乳化物を含む塗布液は、ハロゲン化銀乳剤、水溶性バインダー、水等により希釈される為、溶剤濃度も下げ得る。最外層液表面からハロゲン化銀含有層の最外層側界面までの距離を遠ざける手段としては、最外層あるいは最外層とハロゲン化銀含有層の最外層との間に位置する層に加水をおこなうことにより可能である。特に最外層に低沸点溶剤が多く含まれる場合、その層に加水を行えば距離を遠ざけるのみならず、低沸点溶剤の濃度も同時に下げ効果は大きい。

20 【0009】

【実施例】以下、ハロゲン化銀含有層の代りに塗布ムラを明確に表示し得る着色層を用いて本発明の効果を例証する。

(比較例-1) スライドホッパー型塗布装置により、表1に示す処方で2層同時塗布を行った。

【0010】

【表1】

30 【0011】この際最外層の低沸点溶剤濃度Cとして酢酸エチルは2.0重量%であり、着色層の塗布量は60 cc/m^2 、最外層の塗布量は10.2 cc/m^2 を、塗布速度100 m/min でゼラチン下塗りされた三酢酸セルロースフィルム上に多層同時塗布を行った。その結果、塗布面質として進行方向に平行または、やや平行からずれた筋状の塗布ムラが強く発生した。その場合のC、Lの関係は $C = 2 < 2.04 = 0.2 L$ であった。

40 【0012】(実施例-1) 着色層は比較例-1と同じ処方で、最外層の液処方、及び塗布量を表2の如く変化させて、それぞれ着色層と2層同時塗布を行った。

【0013】

【表2】

【0014】この際低沸点溶剤濃度Cとしては、酢酸エチルの量として第2の最外層の処法においては1.3重量%、第3の最外層の処法においては1.0重量%であり、塗布量としては、それぞれ19.8 cc/m^2 、30 cc/m^2 であった。塗布した結果の塗布ムラの評価としては

No. 2の最外層の場合、ほとんど塗布ムラは見られない。その時のCとLの関係は、 $C = 1.3 < 3.96$ 、No. 3の最外層の場合、全く塗布ムラは見られない。

その時のCとLの関係は、 $C = 1.0 < 6.00$ 、Cと 0.2 L の値がへだつた関係にある程塗布ムラの結果が良い。更に、上記の条件において塗布ムラ発生に与える最外層中溶剤濃度と、それより内側の着色層最外層側界面から液表面までの距離の影響について詳しく調べた一例の結果を図1に示す。

【0015】(実施例-2) 最外層及び着色層の塗布量をそれぞれ $10.2\text{ c c}/\text{m}^2$, $60\text{ c c}/\text{m}^2$ として、最外層の処法は比較例-1と同一で、着色層処方を表3の如く3条件に変化させて、それぞれ最外層の処方との関係で2層同時塗布を行った。

【0016】

【表3】

【0017】その場合の着色層の低沸点溶剤含有量は0重量%, 7重量%, 10重量%と変え、最外層の低沸点溶剤含有量は、1.0重量%であった。その結果N o. 2の着色層：筋状の塗布ムラはほとんど見られない程度

N o. 3の着色層：筋状の塗布ムラ実用上問題のない程度

N o. 4の着色層：筋状の塗布ムラ強く発生する。

その時のCと 0.2 L の関係は何れも $1 < 2.04$ であった。この結果より着色層の低沸点溶剤含有量が7%迄は結果がよく、最外層のすぐ内側の層の低沸点溶剤含有量も7重量%以下にすると筋状のムラが良化することが*

比較例-1 (p-ドデシベルベンゼンスルホン酸ソーダ) : $C \leq 0.2\text{ L}$

a (ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル

エタンスルホン酸ソーダ) : $C \leq 0.25\text{ L}$

b (ジオクチルスルホサクシン酸ソーダ) : $C \leq 0.3\text{ L}$

となり、表面経時での表面張力変化の小さい界面活性剤を用いれば、塗布ムラは良化する。また、ここで引用した膜破壊法は、表面経時での表面張力を測定する1つの手段であり、詳しくは、例えば、特開平3-20640号公報にのべてある。上記の、表面経時での表面張力変化の小さい界面活性剤の種類と濃度を選ぶには、膜破壊法により測定した表面張力値を用い、図2における膜高さが0の点、及び 6 cm の点の2点で測定した時の表面張力の差が 5 dyne/cm 以下となる条件を目安にすると良い。この実施例で用いた界面活性剤の構造式を下※

ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル
エタンスルホン酸ソーダ

* 判る。

【0018】(実施例-3) 比較例-1の最外層中の界面活性剤p-ドデシベルベンゼンスルホン酸ソーダをa:ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルエタンスルホン酸ソーダに等モル量置き換え

b:ジオクチルスルホサクシン酸ソーダに等モル量置き換え

c:ジオクチルスルホサクシン酸ソーダに5倍モル量置き換え

10 以外は引例-1と同様の液処方条件にて塗布を行った。結果

界面活性剤aの場合：筋状の塗布ムラは実用上問題のない程度

界面活性剤bの場合：筋状の塗布ムラはほとんど見られない程度

界面活性剤cの場合：筋状の塗布ムラは全く見られない程度

また、膜破壊法にて各系の表面経時での表面張力測定を行った。図2に示す様に、最外層塗布液の表面経時での

20 表面張力変化が小さくなる条件を選べば、筋状の塗布ムラは良化する。この結果は酢酸エチルを2重量%含む場合の測定結果であるが、その含有量が0~7重量%の範囲では、ほとんど同じ値をしめす。また各々の界面活性剤の場合、請求項(1)の中で示したC, Lについて、筋状の塗布ムラが実用上問題のない範囲は、

$C \leq 0.2\text{ L}$

$C \leq 0.25\text{ L}$

$C \leq 0.3\text{ L}$

30※記化1, 化2, 化3に示す。

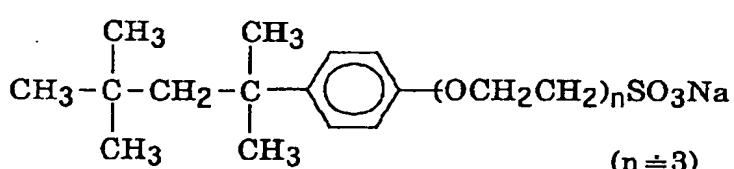
【0019】

【化1】

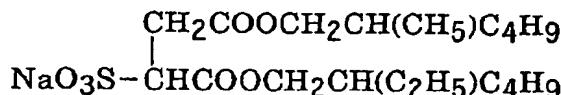
p-ドデシベルベンゼンスルホン酸ソーダ



【化2】



ジオクチルスルホサクシン酸ソーダ⁷



【0020】

【発明の効果】本発明の塗布方法により、多層同時塗布*

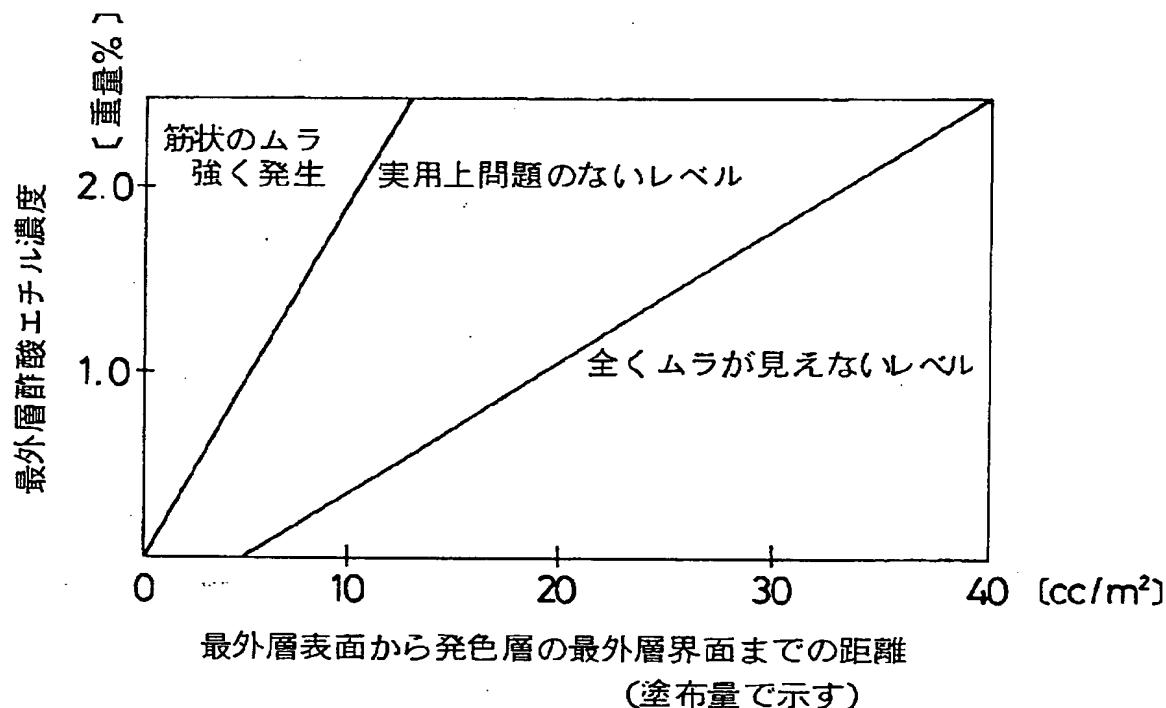
* 方法を用いて高速において塗布しても塗布ムラを発生させずに塗布をすることが出来るようになった。

【図面の簡単な説明】

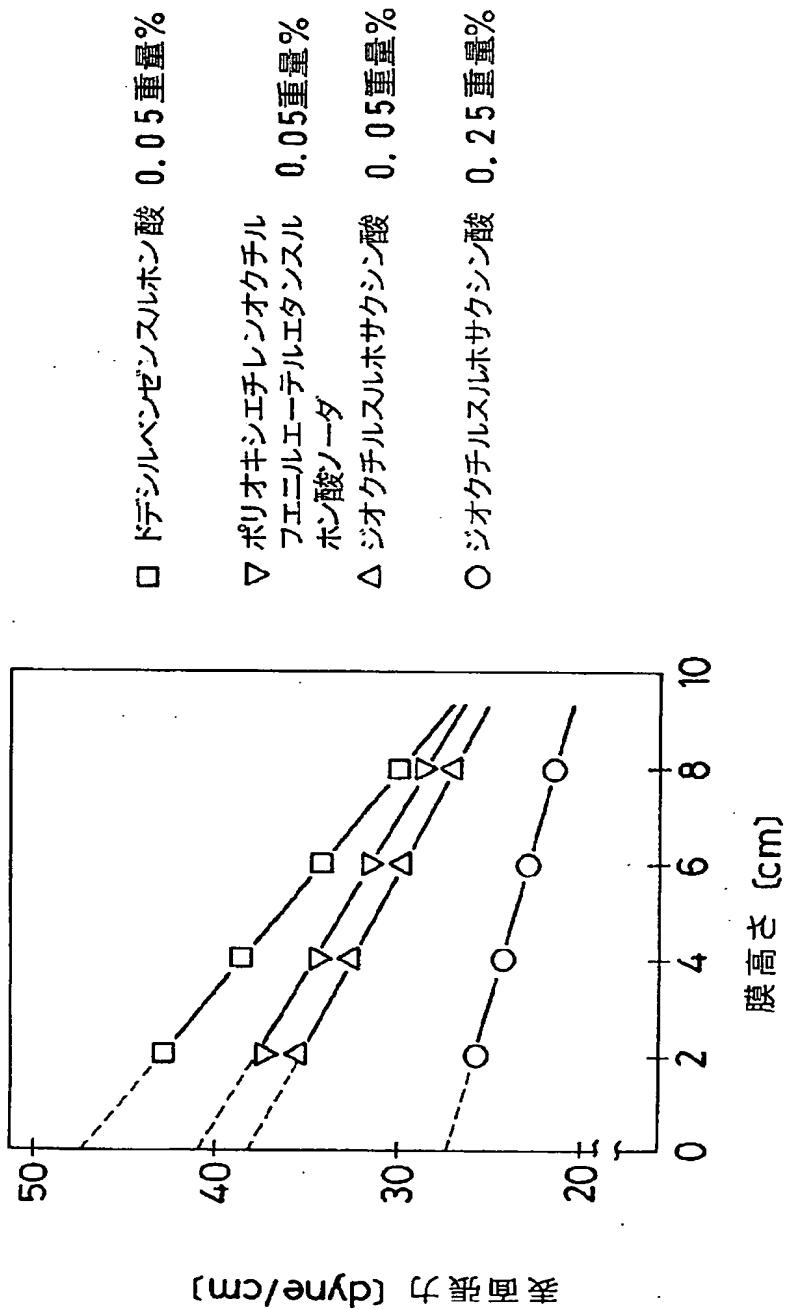
【図1】最外層表面から発色層の最外層界面までの距離【塗布量 cc/m² で示す】と、最外層酢酸エチル濃度との関係において、塗布ムラの状況を区分する図表。

【図2】膜高さと表面張力との関係を界面活性剤の種類によって示した図。

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成4年1月29日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】

【表1】

表 1 (重量%)

成 分	No. 1 着色層	No. 1 最外層
ゼラチン	8. 0%	8. 0%
H ₂ O	90. 7%	89. 6%
酢酸エチル(低沸点溶剤)	0 %	2. 0%
アニオン性界面活性剤 ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	0 %	0. 05%
水溶性染料	1. 0%	0 %
水溶性増粘剤	0. 3%	0. 3%
粘度(センチボイズ)	50	50
塗布量(CC/m ²)	60	10. 2

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

* 【補正内容】

【0013】

【表2】

表 * 2

(重量%)

成 分	No. 2 最外層	No. 3 最外層
ゼラチン	6. 0%	4. 0%
H ₂ O	92. 2%	94. 4%
酢酸エチル(低沸点溶剤)	1. 3%	1. 0%
アニオン性界面活性剤 ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	0. 05%	0. 05%
水溶性増粘剤	0. 4%	0. 5%
粘度(センチボイズ)	50	50
塗布量(CC/m ²)	19. 8	30

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】

【表3】

表 3

(重量%)

成 分	着 色 層			最外層
	No.2	No.3	No.4	No.4
ゼラチン	8.0%	8.0%	8.0%	8.0%
H ₂ O	90.7%	83.7%	80.7%	90.6%
酢酸エチル/メタノール(1/1)	0 %	7.0%	10.0%	1.0%
アニオン性界面活性剤 ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	0 %	0 %	0 %	0.05%
水溶性染料	1.0%	1.0%	1.0%	0
水溶性増粘剤	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%
塗布量 (cc/m ²)	60			10.2

【手続補正書】

【提出日】平成5年1月14日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】少なくとも2層以上の多層から成る写真感光材料の多層同時塗布方法において、最外層塗布液中の低沸点溶剤濃度をC(重量%)、それより内側のハロゲン化銀含有層の最外層側界面から最外層液表面までの厚みとして、ウェブ単位面積当たりのウェットの塗布量をL(cc/m²)で表した場合

$$C \leq 0.2 L$$

の関係が成り立つC、Lを有することを特徴とする塗布方式。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明の上記目的は、

(1) 少なくとも2層以上の多層から成る写真感光材料の多層同時塗布方法において、最外層塗布液中の低沸

点溶剤濃度をC(重量%)、それより内側のハロゲン化銀含有層の最外層側界面から最外層液表面までの厚みとして、ウェブ単位面積当たりのウェットの塗布量をL(cc/m²)で表した場合

$$C \leq 0.2 L$$

の関係が成り立つC、Lを有することを特徴とする塗布方式。

(2) 最外層のすぐ内側の層の低沸点溶剤濃度が0.5重量%以上、7重量%以下であることを特徴とする請求項1記載の塗布方式。

(3) 前記最外層中の界面活性剤として表面経時での膜破壊法で測定した場合の膜高さ0の点、及び6cmの点での表面張力の差が5dyn/cm以下になる界面活性剤の種類と添加量を用いることを特徴とする請求項1又は2記載の塗布方式。

によって達成される。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】本発明において最外層低沸点溶剤濃度C(重量%)、ウェブ単位面積当たりのウェット塗布量L(cc/m²)で表した場合、C≤0.2Lの関係が成り立つC、Lを有するということは、その範囲において

は塗布ムラが弱く実用上問題の無いレベルになるということであり、さらに好ましくは $C \leq 0.08 L - 0.4$ の関係を有する C, L の範囲が望ましい。また、 $C \geq 0.2 L$ の関係が成り立つ C, L では強い塗布ムラが発生し実用上問題となる。本発明において、最外層のすぐ内側の層の低沸点溶剤濃度を 7 重量%以下とすることは、7 重量%以上では塗布ムラが実用上問題となるが、それ以下では問題とならないということである。さらに好ましくは、3 重量%以下が望ましい。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】この際最外層の低沸点溶剤濃度 C として酢酸エチルは 2.0 重量%であり、着色層の塗布量は 6.0 c.c./m^2 、最外層の塗布量は 10.2 c.c./m^2 を、塗布速度 100 m/m i n でゼラチン下塗りされた三酢酸セルロースフィルム上に多層同時塗布を行った。その結果、塗布面質として進行方向に平行または、やや平行からずれた筋状の塗布ムラが強く発生した。その場合の C, L の関係は $C = 2 \leq 2.04 = 0.2 L$ であった。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】この際低沸点溶剤濃度 C としては、酢酸エチルの量として第 2 の最外層の処法においては 1.3 重量%、第 3 の最外層の処法においては 1.0 重量%であり、塗布量としては、それぞれ 19.8 c.c./m^2 、 3.0 c.c./m^2 であった。塗布した結果の塗布ムラの評価としては

N o. 2 の最外層の場合、ほとんど塗布ムラは見られない。その時の C と L の関係は、 $C = 1.3 < 3.96$ 、N o. 3 の最外層の場合、全く塗布ムラは見られない。その時の C と L の関係は、 $C = 1.0 < 6.00$ 、C と $0.2 L$ の値が隣たった関係にある程塗布ムラの結果が良い。更に、上記の条件において塗布ムラ発生に与える最外層中溶剤濃度と、それより内側の着色層最外層側界面から液表面までの距離の影響について詳しく調べた一例の結果を図 1 に示す。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

比較例-1 (p-ドデシベルベンゼンスルホン酸ソーダ) : $C \leq 0.2 L$

a (ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルエタンスルホン酸ソーダ) : $C \leq 0.25 L$

b (ジオクチルスルホサクシン酸ソーダ) : $C \leq 0.3 L$

となり、表面経時での表面張力変化の小さい界面活性剤

* 【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】その場合の着色層の低沸点溶剤含有量は 0 重量%，7 重量%，10 重量%と変え、最外層の低沸点溶剤含有量は、1.0 重量%であった。その結果 N o. 2 の着色層：筋状の塗布ムラはほとんど見られない程度

N o. 3 の着色層：筋状の塗布ムラ実用上問題のない程度

N o. 4 の着色層：筋状の塗布ムラ強く発生する。

その時の C と $0.2 L$ の関係は何れも $C = 1 < 2.04$ であった。この結果より着色層の低沸点溶剤含有量が 7 % 迂は結果がよく、最外層のすぐ内側の層の低沸点溶剤含有量も 7 重量%以下にすると筋状のムラが良化することが判る。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】(実施例-3) 比較例-1 の最外層中の界面活性剤 p-ドデシベルベンゼンスルホン酸ソーダを
a : ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルエタンスルホン酸ソーダに等モル量置き換え
b : ジオクチルスルホサクシン酸ソーダに等モル量置き換え

c : ジオクチルスルホサクシン酸ソーダに 5 倍モル量置き換え

以外は引例-1 と同様の液処方条件にて塗布を行った。
結果

界面活性剤 a の場合：筋状の塗布ムラは実用上問題のない程度

界面活性剤 b の場合：筋状の塗布ムラはほとんど見られない程度

界面活性剤 c の場合：筋状の塗布ムラは全く見られない程度

また、膜破壊法にて各系の表面経時での表面張力測定を行った。図 2 に示す様に、最外層塗布液の表面経時での表面張力変化が小さくなる条件を選べば、筋状の塗布ムラは良化する。この結果は酢酸エチルを 2 重量%含む場合の測定結果であるが、その含有量が 0 ~ 7 重量%の範囲では、ほとんど同じ値をしめす。また各々の界面活性剤の場合、請求項 (1) の中に示した C, L について、筋状の塗布ムラが実用上問題のない範囲は、

* $C \leq 0.2 L$

$C \leq 0.25 L$

$C \leq 0.3 L$

を用いれば、塗布ムラは良化する。また、ここで引用し

た膜破壊法は、表面経時での表面張力を測定する1つの手段であり、詳しくは、例えば、特開平3-20640号公報にのべてある。上記の、表面経時での表面張力変化の小さい界面活性剤の種類と濃度を選ぶには、膜破壊法により測定した表面張力値を用い、図2における膜高

さが0の点、及び6cmの点の2点で測定した時の表面張力の差が5dyn/cm以下となる条件を自安になると良い。この実施例で用いた界面活性剤の構造式を下記化1, 化2, 化3に示す。